

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-68531

(P2005-68531A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 1/02	B 2 2 F 1/02	F 4 K O 1 8
B 2 2 F 1/00	B 2 2 F 1/00	C
H O 1 B 13/00	B 2 2 F 1/00	E
	B 2 2 F 1/00	M
	H O 1 B 13/00	5 O 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-304014 (P2003-304014)	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22) 出願日	平成15年8月28日(2003.8.28)	(74) 代理人	100111774 弁理士 田中 大輔
		(72) 発明者	藤本 卓 山口県下関市彦島西山町1丁目1番地1号 彦島製錬株式会社機能粉工場内
		(72) 発明者	向野 隆 山口県下関市彦島西山町1丁目1番地1号 彦島製錬株式会社機能粉工場内
		(72) 発明者	吉丸 克彦 山口県下関市彦島西山町1丁目1番地1号 彦島製錬株式会社機能粉工場内
		Fターム(参考)	4K018 BA01 BA02 BA04 BC01 BC16 BC28 BC32 BD10 KA39

(54) 【発明の名称】 金属粉の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属粉粒表面に所望の酸化物を緻密に且つ所定の組成で被覆することを容易に可能とする金属粉の製造方法を提供するものである。

【解決手段】 金属粉粒表面に、誘電材料の構成元素からなる酸化物を被覆した金属粉の製造方法において、誘電材料の構成元素からなる酸化物を形成するための可溶性化合物とアルコールとを金属粉に接触して、該金属粉を稀酸及び稀酸アンモニウムと接触して反応させることで粉粒表面に稀酸化物を被覆した後、該金属粉に焼成処理を行うものとした。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属粉粒表面に、誘電材料の構成元素からなる酸化物を被覆した金属粉の製造方法において、

誘電材料の構成元素からなる酸化物を形成するための可溶性化合物とアルコールとを金属粉に接触して、

該金属粉を稀酸及び稀酸アンモニウムと接触して反応させることで粉粒表面に稀酸化物を被覆した後、

該金属粉に焼成処理を行うことを特徴とする金属粉の製造方法。

【請求項 2】

焼成処理後の金属粉に機械的作用を施すものである請求項 1 に記載の金属粉の製造方法。

【請求項 3】

焼成処理は、非酸化性雰囲気中、300～600 に加熱するものである請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属粉の製造方法。

【請求項 4】

誘電材料の構成元素は、カルシウム、チタニウム、ジルコニウム、バリウム、ストロンチウム、イットリウムから選ばれるものである請求項 1～請求項 3 いずれかに記載の金属粉の製造方法。

【請求項 5】

金属粉は、ニッケル又はニッケル合金、銀又は銀合金、銅又は銅合金、パラジウム又はパラジウム合金のいずれかから形成されたものである請求項 1～請求項 4 いずれかに記載の金属粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属粉の製造方法に関し、特に積層セラミックコンデンサの内部電極材料等に好適な特性を有した金属粉を製造する際の金属粉粒表面に所望の酸化物を緻密に被覆することを特徴とする金属粉の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、金属粉はペーストなどの配線材料として使用されているが、その一例として、各種金属粉が積層セラミックコンデンサの内部電極材料に用いられている。この積層セラミックコンデンサは、セラミック誘電体と内部電極とを交互に層状に重ねて圧着し焼成して一体化させたものであり、従来は白金、パラジウムのような貴金属粉末が内部電極材料に使用されていたが、近年においてはニッケル等の卑金属粉末を用いる技術が開発されている。

【0003】

ところが、内部電極材料である金属粉末として、例えばニッケル粉を用い、ニッケルペーストを使用してセラミック基材上に印刷し、該印刷した基材を複数枚重ねて加熱圧着して一体化した後、還元性雰囲気中で加熱焼成を行うと、焼成時にニッケルが酸化されて基材のセラミック相中にニッケルが拡散する現象を生じたりする。また、ニッケルペーストとセラミック基材との熱収縮率の相違により焼成時にデラミネーション（層間剥離）やクラック等の欠陥を引き起こすことがある。

【0004】

このようなニッケルペーストの不具合に対し、例えば、セラミック基材を形成する誘電材料を構成する元素を酸化物として、ニッケル粉粒表面に被覆することが知られている。ニッケル粉粒表面に、誘電材料の構成元素による酸化物を被覆しておくことで、焼成時におけるニッケルの酸化を防止することができ、ニッケルペーストの熱収縮率をセラミック基材に近づけることができるためである。

【0005】

10

20

30

40

50

より具体的には、チタン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等の複合酸化物をニッケル粉粒表面に被覆したニッケル粉が知られているが、このようなニッケル粉の製造方法としては、誘電材料の構成元素を水酸化物としてニッケル粉粒表面へ一旦被覆した後、還元性雰囲気中で該水酸化物を還元してニッケル粉粒表面に酸化物を被覆することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

【特許文献1】特開2001-192702号公報

【0007】

この特許文献1に開示されている製造方法によれば、ニッケル粉粒表面に所望の酸化物が被覆されるものの、その被覆状態はあまり十分とはいえない。つまり、ニッケル粉粒表面に被覆した酸化物が緻密な状態となっていないのである。また、水酸化物を還元処理する方法であると、所定組成の酸化物、或いは複合酸化物を被覆する際に、その組成にズレが生じやすい傾向がある。さらに、還元時に粒子同士が焼結して所定粒径のニッケル粉を得難いことや、水酸化物又は還元して得られた酸化物が剥離しやすいこと等の理由により、製造時歩留りが低くなる傾向もある。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、以上のような事情の下になされたものであり、金属粉粒表面に所望の酸化物を緻密に且つ所定の組成で被覆することを容易に可能とする金属粉の製造方法を提供するものであり、特に、積層セラミックコンデンサの内部電極材料等に好適な特性を有する金属粉を製造可能とする技術を提供するものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記の課題を達成するために、金属粉粒表面へ、より緻密な酸化物を被覆できるかという観点から種々の手法を検討した結果、本発明を想到するに至った。

【0010】

本発明は、金属粉粒表面に、誘電材料の構成元素からなる酸化物を被覆した金属粉の製造方法において、誘電材料の構成元素からなる酸化物を形成するための可溶性化合物とアルコールとを金属粉に接触して、該金属粉を稼酸及び稼酸アンモニウムと接触して反応させることで粉粒表面に稼酸化物を被覆した後、該金属粉に焼成処理を行うものとした。本発明の金属粉の製造方法によると、粉粒表面に酸化物を緻密に被覆することが可能となり、さらに所定組成の酸化物、複合酸化物を容易に被覆することができる。

30

【0011】

本発明に係る金属粉の製造方法によると、誘電材料の構成元素が単一或いは複合の稼酸化物の形で金属粉粒表面に一旦被覆されることになる。この稼酸化物は金属粉粒表面への密着性に優れるため、従来のような水酸化物で被覆する場合に比べ、緻密な状態で金属粉粒表面を被覆できるものと推測される。つまり、密着性が高く且つ緻密な状態で被覆した稼酸化物を酸化物に変化させることにより、金属粉粒表面を酸化物で緻密に被覆するのである。例えば、誘電材料の構成元素としてジルコニウム（Zr）とカルシウム（Ca）を用いた場合、ジルコニウムとカルシウムとがそれぞれ稼酸化物の形で金属粉粒表面に一旦被覆される。そして、これらの稼酸化物が被覆された金属粉を焼成処理すると、これら稼酸化物がCaZrO₃の複合酸化物となり、金属粉粒表面を緻密に被覆するのである。

40

【0012】

また、本発明に係る金属粉の製造方法によれば、誘電材料の構成元素が稼酸化物として金属粉粒表面に強固に密着されており、その稼酸化物が酸化物になることで、被覆される酸化物の組成に大きなズレを生じない。さらに、得られる酸化物の被覆が緻密であるので、その金属粉は分散性に優れ、凝集が生じづらくなる。

【0013】

本発明に係る金属粉の製造方法において、金属粉に、誘電材料の構成元素からなる酸化

50

物を形成するための可溶性化合物とアルコールとを接触させる方法としては、例えば、金属粉を水に投入して金属粉スラリーを作製し、誘電材料の構成元素からなる酸化物を形成するための可溶性化合物とアルコールとを該金属粉スラリーに混合して攪拌することで実現できる。そして、このようにして得られた金属粉スラリーに、稀酸溶液及び稀酸アンモニウム溶液を添加することで、金属粉粒表面に所定の稀酸化物を被覆することが可能となる。本発明におけるアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、アリルアルコール、エタノールアミンなどを用いることが可能であるが、実用的にはメタノールが好ましい。

【0014】

10

そして、本発明に係る金属粉の製造方法においては、焼成処理した金属粉に機械的作用を施すことが好ましい。本発明における機械的作用とは、例えば、金属粉を攪拌混合することにより、粉粒同士を衝突させることをいうものである。つまり、酸化物が被覆された金属粉粒と酸化物の粉粒同士が衝突する際の衝突エネルギーにより、酸化物を金属粉粒表面に固着するのである。より具体的には、乾燥した金属粉を、遠心力を利用した風力サーキュレーターを用いたり、いわゆるボールミルと呼ばれる粉砕機などを用いて混合攪拌することにより、金属粉と酸化物とに機械的作用を与えることができる。このような機械的作用を施すことにより、酸化物の固着を行えば、金属粉の凝集が防止でき、金属粉の粒径を均一に維持することを容易に実現できる。

【0015】

20

この本発明の金属粉の製造方法における焼成処理は、非酸化性雰囲気中、300～600に加熱することが望ましい。非酸化性雰囲気は、例えば、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気が挙げられる。焼成温度は、300未満であると、稀酸化物が分解せずに表面へ残存してしまい、600を超えると焼結の進行が著しくなり、解砕が困難となるからである。

【0016】

さらに、本発明の金属粉の製造方法における誘電材料の構成元素は、カルシウム、チタニウム、ジルコニウム、バリウム、ストロンチウム、イットリウムから選ぶことが好ましい。これらの元素は、セラミック誘電体を構成するものであり、金属粉粒表面に酸化物として被覆することで、金属粉の酸化防止、焼成時のデラミネーション、クラックの発生防止を効果的に実現できるからである。

30

【0017】

本発明において、金属粉粒表面に被覆する酸化物は、選択した元素の単一酸化物でもよく、複数選択して複合酸化物としてもよい。具体的には、単一酸化物として、酸化カルシウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化イットリウムがあり、複合酸化物としてはチタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸カルシウム等のペロブスカイト型複合酸化物が挙げられる。

【0018】

上記した本発明に係る金属粉の製造方法は、特に内部電極用のペースト材料であるニッケル粉に有効なものであるが、その他の金属粉、例えば、銅、銀、パラジウムなどの金属粉、ニッケル-リン合金やニッケル-コバルト合金、銀-パラジウム合金などの各種合金粉へも好適なものである。これらの金属粉に対して本発明を適用する際には、各金属粉の種類や要求される粉体特性などを考慮して、適宜製造条件を決定すればよい。

40

【発明の効果】**【0019】**

以上説明したように、本発明に係る金属粉の製造方法によれば、金属粉粒表面に所望の酸化物を緻密に且つ所定の組成で被覆することができる。特に、ニッケル粉等の金属粉に適用すると、積層セラミックコンデンサ製造における焼成時に起こりやすいデラミネーションやクラック、金属粉成分の酸化によるセラミック相への金属粉成分の拡散を確実に防

50

止することができる金属粉を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明の好適な実施形態について、実施例及び比較例に基づき説明する。

【実施例1】

【0021】

この実施例1では、ニッケル粉を例にした実施例1-1及び1-2について説明する。ここで説明する実施例1-1、1-2及び比較例1では、水酸化ニッケルスラリーをヒドラジン還元することにより得られたニッケル粉を原料として用いた。

【0022】

実施例1-1：まず、純水0.6Lに、原料であるニッケル粉100g（SEM観察による一次平均粒径が0.29 μ m）を投入して攪拌を行い、ニッケル粉スラリーを作製した。そして、これに塩化カルシウム1.86g及び塩化酸化ジルコニウム5.4gを水0.6Lに溶解した溶液と、メタノール1Lを投入して攪拌した。

【0023】

また、純水0.2Lに萘酸4.69gを溶かした第一溶液と、純水0.2Lに萘酸アンモニウム5.28gを溶かした第二溶液とを準備した。そして、上記のようにして作製したニッケルスラリーへ、この第一及び第二溶液を、約一時間かけて同時に添加した。添加終了後、濾過を行うことにより液体分を除去し、大気中70 $^{\circ}$ Cで乾燥処理を行った。このようにして得られたニッケル粉の粉粒表面には、 CaC_2O_4 及び $Zr(C_2O_4)_2$ が被覆された状態となっていた。

【0024】

乾燥後、このニッケル粉を窒素ガス雰囲気中330 $^{\circ}$ Cで、20分間の焼成処理を行った。そして、焼成処理を終えたニッケル粉を粉碎装置（ハイブリダイザー）を用いて、機械的作用を施し、粉粒表面の被覆物を固着して安定化させた。このようにして、ジルコン酸カルシウム（ $CaZrO_3$ ）の複合酸化物が粉粒表面に被覆された状態のニッケル粉を得た。

【0025】

実施例1-2：実施例1-1と同様に、まず純水0.6Lに、原料であるニッケル粉100g（SEM観察による一次平均粒径が0.29 μ m）を投入して攪拌を行い、ニッケル粉スラリーを作製した。そして、これに塩化バリウム3.12g及び萘酸チタンカリウム4.56gを水0.6Lに溶解した溶液と、メタノール1Lを投入して攪拌した。

【0026】

また、純水0.2Lに萘酸4.69gを溶かした第一溶液と、純水0.2Lに萘酸アンモニウム5.28gを溶かした第二溶液とを準備した。そして、上記のようにして作製したニッケルスラリーへ、この第一及び第二溶液を、約一時間かけて同時に添加した。添加終了後、濾過を行うことにより液体分を除去し、大気中70 $^{\circ}$ Cで乾燥処理を行った。このようにして得られたニッケル粉の粉粒表面には、 BaC_2O_4 及び $Ti(C_2O_4)_2$ が被覆された状態となっていた。

【0027】

乾燥後、このニッケル粉を窒素ガス雰囲気中300 $^{\circ}$ Cで、20分間の焼成処理を行った。そして、焼成処理を終えたニッケル粉を粉碎装置（ハイブリダイザー）を用いて、機械的作用を施し、粉粒表面の被覆物を固着して安定化させた。このようにして、ペロブスカイト型構造をもつチタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）の複合酸化物が粉粒表面に被覆された状態のニッケル粉を得た。

【0028】

比較例1：比較のために、水酸化物から酸化物に還元して被覆を行う従来の製法によるニッケル粉を製造した。実施例1-1と同様に、まず純水2Lに原料であるニッケル粉100g（SEM観察による一次平均粒径が0.29 μ m）を投入して攪拌を行い、ニッケル粉スラリーを作製した。そして、純水0.2Lに塩化酸化ジルコニウム6.0gを溶かし

10

20

30

40

50

た第一溶液と、純水 0.2 L に塩化カルシウム 1.86 g を溶かした第二溶液とを準備し、この第一及び第二溶液をニッケル粉スラリーに、約一時間かけて同時に添加した。さらに、水酸化ナトリウム濃度 45 g/L の水酸化ナトリウム溶液を 0.1 L 加え、水酸化ジルコニウムと水酸化カルシウムがニッケル粉粒表面に複合的に被覆されるように攪拌を行った。その後、ろ過処理したニッケル粉を窒素ガス雰囲気中 300 で 20 分間の焼成処理を行った。このようにしてジルコン酸カルシウム (CaZrO_3) の複合酸化物が粉粒表面に被覆された状態のニッケル粉を得た。

【0029】

以上のようにして得られた実施例 1-1、1-2、比較例 1 のニッケル粉について、レーザー回折散乱式粒度分布測定による重量累積粒径 D_{50} 、比表面積の測定を行った。その結果を表 1 に示す。

10

【0030】

【表 1】

	$D_{50}(\mu\text{m})$	比表面積 (m^2/g)
実施例 1-1	0.52	8.80
実施例 1-2	0.47	8.43
比較例 1	0.48	5.37
未処理ニッケル粉	0.46	2.37

20

【0031】

未処理ニッケル粉の D_{50} に比較して実施例 1-1、1-2 の D_{50} はあまり大きく変化していないものの、実施例 1-1、1-2 の比表面積にあっては未処理ニッケル粉よりも 4 倍近く大きな値となっていることが判明した。また、比較例 1 のニッケル粉は、酸化物粒子によるニッケル粉粒表面の被覆が不十分なため、ニッケル粉粒表面の一部のニッケルが露出した状態になっていると考えられ、その比表面積が小さい値になったと推測される。

【0032】

そして、上記実施例及び比較例の各ニッケル粉によりペレットを形成し、大気雰囲気中で室温から 1200 まで加熱することで熱収縮率の測定を行った。また、各ニッケル粉について TG 曲線の測定を行い、各ニッケル粉の酸化開始温度の特定も行った。その結果を図 1 及び図 2 に示す。

30

【0033】

図 1 には各ニッケル粉の熱膨張率の変化を測定した結果を示している。この測定は、実施例 1-1、1-2 及び比較例 1、参考として未処理のニッケル粉（原料：図 1 中「未処理粉」と記載）について行った。測定試料は、各ニッケル粉をそれぞれ 0.5 g 採取し、98 MPa の圧力を加えて、直径 5 mm、高さ約 5 mm のペレットを使用した。そして、熱機械分析 (TMA) 装置 (セイコー電子工業社製 TMA/SS6000) を用いて、当該ペレットを還元雰囲気 (1% H_2 - 99% N_2) 中で、室温から 10 /min の昇温速度で 1200 まで加熱して連続的に収縮率を測定したものである。

40

【0034】

まず、図 1 (A) ~ (C) に示すように未処理ニッケル粉では、400 付近で収縮し始め、600 辺りまで連続的に収縮していることが判る。

【0035】

また、実施例 1-1 のニッケル粉 (図 1 (A)) では、500 付近でもほとんど収縮をしておらず、800 付近から収縮することが判った。500 での収縮率は、実施例 1-1 は -0.95% であり、未処理ニッケル粉が -8.79% であるため、収縮率に大きな差があることが確認された。そして、実施例 1-2 のニッケル粉 (図 1 (B)) では

50

、600 付近でもあまり収縮をしておらず、750 付近から大きく収縮することが判った。500 での収縮率は、実施例2は-0.998%であり、未処理ニッケル粉が-8.79%であるため、収縮率に大きく差があることが確認された。さらに、比較例1のニッケル粉(図1(C))では、400 付近から徐々に収縮し始め、1200 までほぼ一定の比率で収縮することが判った。500 での収縮率は、比較例1は-1.96%であり、未処理ニッケル粉が-8.79%であり、比較例1の方が実施例1-1及び1-2よりも明らかに収縮率が大きいことが確認された。以上のような結果より、従来の製造方法による比較例1のニッケル粉と比較すると、本実施例1-1、1-2のニッケル粉の方が、500 ~ 800 付近での耐熱収縮性が高いことが判明した。

【0036】

次に、図2に示すTG曲線の測定結果について説明する。このTG曲線測定も、実施例及び比較例、参考として未処理のニッケル粉(原料：図2中「未処理粉」と記載)について行った。この測定は、示差熱重量同時測定装置(セイコー電子工業社製TG/DTA/SS6300)を用いて行った。各ニッケル粉15mgを採取し、5mmのアルミナ製セルに入れ、このセルを装置内に配置し、150mL/minの空気を流通しながら、室温から5 /minの昇温速度で1000 まで加熱して連続的に酸化重量増分を測定したものである。

【0037】

図2(A')及び(B')に示すように、未処理ニッケル粉と実施例1-1、1-2を比べると、未処理ニッケル粉の方が低い温度域から重量の変化が生じていることが判る。また、図2(C')の比較例1のニッケル粉も同様な傾向であった。

【0038】

図2(A')を見ると判るように、実施例1-1は未処理ニッケル粉よりも高い温度域から変化し始めることが確認された。350 での酸化度は、実施例1-1が1.2%であり、未処理ニッケル粉は2.76%であることから、酸化度に大きく差があることが判明した。つまり、実施例1-1のニッケル粉の方が酸化されにくいものであることが明確となった。また、図2(B')に示すように実施例1-2も、未処理ニッケル粉よりも高い温度域から重量の変化をし始めることが確認された。350 での酸化度は、実施例2が1.07%であり、未処理ニッケル粉は2.76%であることから、酸化度に大きく差があることが判明した。よって、実施例1-2のニッケル粉の方が酸化されにくいものであることが明確に判明した。さらに、図2(C')の比較例1についてみると、同様に未処理ニッケル粉よりも高い温度域から重量の変化をし始めることが確認された。350 での酸化度は、比較例1が2.00%であった。このことから、本実施例1-1及び1-2のニッケル粉は、比較例1に比べ、耐酸化性に優れていることが判明した。

【実施例2】

【0039】

続いて、この実施例2では銅粉に関する場合について説明する。ここで説明する実施例2では、硫酸銅をヒドラジン還元することにより得られた銅粉を原料として用いた。

【0040】

実施例2：実施例1-1と同様に、まず純水0.6Lに、原料である銅粉100g(SEM観察による一次平均粒径が0.50 μ m)を投入して攪拌を行い、銅粉スラリーを作製した。そして、これに塩化バリウム3.12g及び蔞酸チタンカリウム4.56gを水0.6Lに溶解した溶液と、メタノール1Lを投入して攪拌した。

【0041】

また、純水0.2Lに蔞酸4.69gを溶かした第一溶液と、純水0.2Lに蔞酸アンモニウム5.28gを溶かした第二溶液とを準備した。そして、上記のようにして作製した銅粉スラリーへ、この第一及び第二溶液を、約一時間かけて同時に添加した。添加終了後、濾過を行うことにより液体分を除去し、大気中70 度で乾燥処理を行った。このようにして得られた銅粉の粉粒表面には、BaC₂O₄及びTi(C₂O₄)₂が被覆された状態となっていた。

10

20

30

40

50

【0042】

乾燥後、この銅粉を窒素ガス雰囲気中300で、20分間の焼成処理を行った。そして、焼成処理を終えた銅粉を粉碎装置（ハイブリダイザー）を用いて、機械的作用を施し、粉粒表面の被覆物を固着して安定化させた。このようにして、ペロブスカイト型構造をもつチタン酸バリウム（BaTiO₃）の複合酸化物が粉粒表面に被覆された状態の銅粉を得た。

【0043】

以上のようにして得られた実施例2、未処理の銅粉について、レーザー回折散乱式粒度分布測定による重量累積粒径D₅₀、比表面積の測定を行った。その結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

10

	D ₅₀ (μm)	比表面積 (m ² /g)
実施例2	0.80	6.53
未処理銅粉	0.76	1.17

【0045】

未処理銅粉のD₅₀に比較して実施例2の比表面積にあつては未処理銅粉よりも6倍近く大きな値となっていることが判明した。

【0046】

そして、上記実施例及び比較例の各銅粉によりペレットを形成し、大気雰囲気中で室温から1000まで加熱することで熱収縮率の測定を行った。また、各銅粉についてTG曲線の測定を行い、各銅粉の酸化開始温度の特定も行った。その結果を図3に示す。

20

【0047】

図3(D)には各銅粉の熱膨張率の変化を測定した結果を示している。この測定は、実施例2、未処理の銅粉について行った。測定試料及び測定条件は、実施例1のニッケル粉の場合と同様なため省略する（但し、測定温度は室温～1000）。

【0048】

まず、図3(D)に示すように未処理銅粉では、600付近から収縮が始まっていた。一方、実施例2の銅粉では、600付近でもほとんど収縮をしていなく、800付近から収縮し始めることが判った。750での収縮率は、実施例2は0.11%であり、未処理銅粉が7.98%であるため、収縮率に大きな差があることが確認された。この結果より、本実施例2の銅粉は、600程度の低温側での耐熱収縮性が高いことが確認された。

30

【0049】

次に、図3(D')に示すTG曲線の測定結果について説明する。このTG曲線測定も、実施例2、未処理の銅粉について行った。この測定は、実施例1の場合と同様なため省略する（但し、測定温度は室温～800）。

【0050】

図3(D')に示すように、未処理銅粉と実施例2を比べると、未処理銅粉の方が低い温度域から重量の変化が生じていることが判明した。また、実施例2は未処理銅粉よりも高い温度域から変化し始めることが確認された。350での酸化度は、実施例2が2.25%であり、未処理銅粉は5.45%であることから、酸化度に大きく差があることが判明した。よって、実施例2の銅粉の方が酸化されにくいものであることが明確に判明した。

40

【図面の簡単な説明】

【0051】

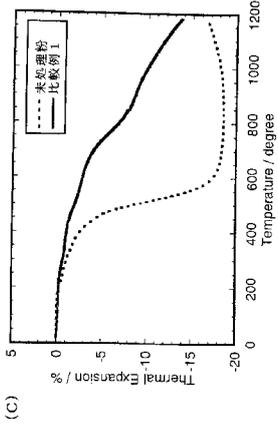
【図1】各ニッケル粉の熱膨張率変化測定グラフ。

【図2】各ニッケル粉のTG測定グラフ。

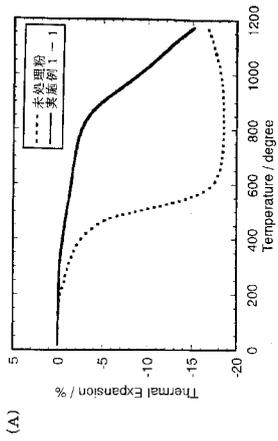
【図3】銅粉の熱膨張率変化測定グラフ及びTG測定グラフ。

50

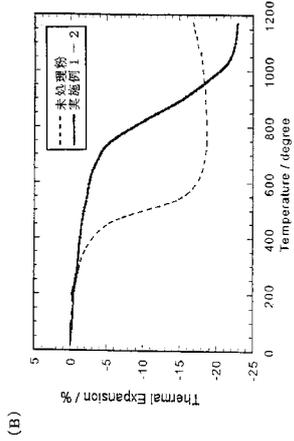
【 図 1 】



(C)

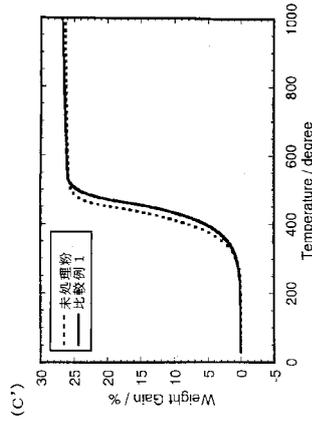


(A)

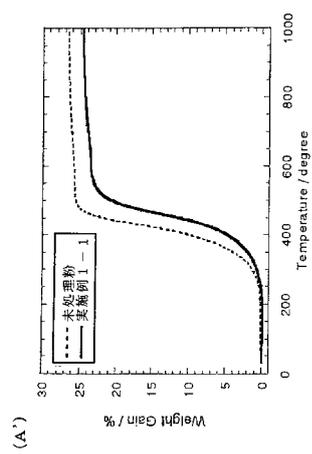


(B)

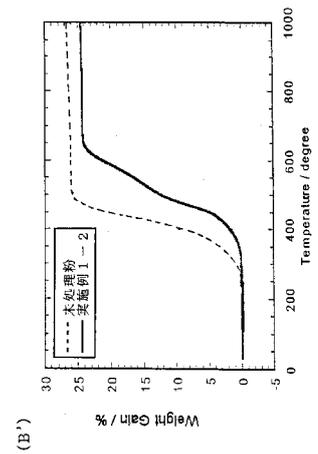
【 図 2 】



(C')

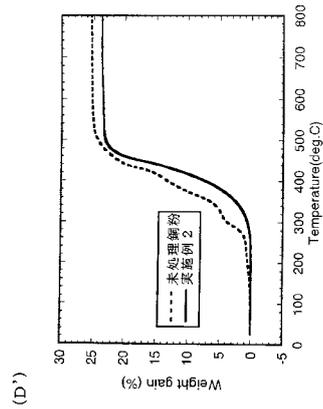


(A')

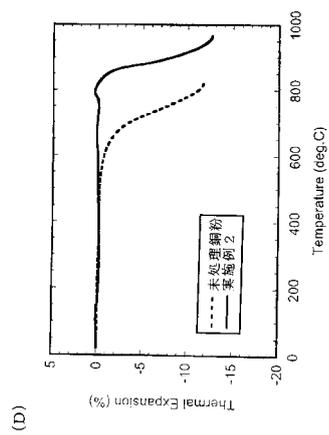


(B')

【 図 3 】



(D')



(D)